

ATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Application number : 2000-258625
Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.

G02B 5/22
H01J 29/89
// B32B 9/00

Application number : 11-058762
Date of filing : 05.03.1999

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI DEVICE ENG CO LTD
(72)Inventor : OISHI TOMOJI
KAMOTO DAIGORO
ISHIKAWA TAKAO
UCHIYAMA NORIKAZU
TOJO TOSHIO

(54) DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high contrast and high precision surface treating film excellent in strength by incorporating an organic dye into a surface treating film and providing an absorption peak in a specified wavelength range.
SOLUTION: A film can be made achromatic with a burgundy dye and a green dye by using an organic dye obtained by combining a quinacridone dye and a naphthalocyanine dye because the burgundy quinacridone dye having its absorption peak in the range of 550-600 nm and the naphthalocyanine dye having its absorption peak in the range of 650-700 nm have complementary colors. Since a film containing the two-component dye has no absorption peak in the luminescence regions of red and blue phosphors, color purity and contrast are enhanced. The strength of the film is enhanced because the amount of the dye contained in the film is small.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-258625

(P2000-258625A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| G 0 2 B 5/22 | | G 0 2 B 5/22 | 2 H 0 4 8 |
| H 0 1 J 29/89 | | H 0 1 J 29/89 | 4 F 1 0 0 |
| // B 3 2 B 9/00 | | B 3 2 B 9/00 | Z 5 C 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-58762

(22) 出願日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233088

日立デバイスエンジニアリング株式会社

千葉県茂原市早野3681番地

(72) 発明者 大石 知司

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100061893

弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置

(57) 【要約】

【課題】 強度の優れた表面処理膜を形成した高コントラスト、高精細な表示装置を提供する。

【解決手段】 表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、550～600nm、650～700nmおよび400～450nmに吸収ピークを有することを特徴とする表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、550～600nm、650～700nmおよび400～450nmに吸収ピークを有することを特徴とする表示装置。

【請求項2】 前記有機色素が、キナクリドン系色素およびナフトロシアニン系色素である請求項1に記載の表示装置。

【請求項3】 前記表面処理膜が、導電性微粒子を含む請求項1に記載の表示装置。

【請求項4】 前記導電性微粒子が、ATO、ITO、Ag、Pd、Pt、Auの少なくとも1種を含む請求項3に記載の表示装置。

【請求項5】 前記表面処理膜が、その上層に低屈折率膜を有する請求項4に記載の表示装置。

【請求項6】 前記表面処理膜が、その上層に高屈折率膜、低屈折率膜が順次積層されている請求項1に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、表示パネル面に表面処理膜を形成した高コントラストの表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】表示装置として代表的なものにブラウン管（CRT）がある。テレビジョンの高画質化の高まりと共に、波長選択吸収膜（光フィルタ）をフェースプレートの前면에形成したブラウン管が用いられるようになってきた。

【0003】これは、特定波長の外光を選択的にこのフィルタで吸収し、外光の反射を防止すると共に、色純度の劣化の原因である蛍光体発光スペクトルのサイドバンドを吸収して、色純度を上げ、コントラストの向上を図るものである。通常このフィルタは、ソルゲル法を用いて作製される有機色素／ガラスゲル複合膜である（特開平1-320742号、特開平4-14738号公報）。

【0004】また、この光フィルタに使用される有機色素は、溶液中への溶解性の点からローダミン系の有機染料が使用される。ローダミン系有機染料は、人間の視感度の最も高い560～590nm付近に吸収を持つものが多く、緑および赤の発光体のサイドバンドを効率よく吸収して色純度を向上し、コントラストを上げるのに有効である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記のローダミン系色素は、コントラスト向上にたいへん効果があるが、以下に示すような欠点を持つ。即ち、上記したような波長選

色素は赤紫色に強く発色することから、表示装置のパネル表面が強い独特の色に色付き、商品価値が低下してしまう。このため、この色を打ち消すには補色となる色素をドーピングする必要がある。通常、理想的な補色関係にある色素は現実的になかなか存在しないため、この補色を出すために種々の色素をドーピングする必要がある。

【0006】この状態は、複数の色素の吸収が可視光領域で重なりあうため、R、B、G発光体の発光波長の光をも吸収し、色純度、コントラストが低下すると云う欠点があった。

【0007】また、数種類の色素をドーピングするため、膜中の色素濃度が増加し、膜強度が低下すると云う欠点があった。さらに、ローダミン系色素は染料であるために、耐光性が悪いと云う欠点があった。

【0008】また、性能の良い波長選択吸収性能と反射帯電防止性能とを両立した表面処理膜はなかった。

【0009】ローダミン系またはキナクリドン系の有機色素は赤紫色系の色を発色するため、この色を打ち消すためには、補色である緑色系統の色素をドーピングする必要がある。しかし、通常の緑色系色素では上記の赤紫色系色素を無彩色するには、不十分である。これは、緑色の色素の吸収スペクトルが、ローダミン系またはキナクリドン系の赤紫色の吸収スペクトルの補色の関係にあるスペクトルと異なるためである。

【0010】このため、通常黄色および青色の色素を混合してローダミン系またはキナクリドン系の赤紫色を無彩色化する方法がとられる。この場合、青色系色素および黄色系色素がR発光体、B発光体の発光領域に吸収を有し、これが発光を吸収して、色純度コントラストが低下する。また、これだと含有色素が増加するために、膜の強度は不十分となる。

【0011】本発明の目的は、上記に鑑み、強度の優れた表面処理膜を形成した高コントラスト、高精細な表示装置を提供することにある。

【0012】また、本発明の他の目的は、反射帯電防止効果と波長選択吸収効果を両立させた表面処理膜を形成した表示装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明者らは、種々の赤紫色系顔料および緑色顔料の吸収スペクトルを検討した結果、キナクリドン系色素とナフトロシアニン系色素の組み合わせた系が膜の色を十分に無彩色化することを見出し本発明に至った。

【0014】本発明の要旨は次のとおりである。

【0015】〔1〕表示面上に表面処理膜が形成された表示装置において、前記表面処理膜が有機色素を含み、550～600nm、650～700nmおよび400～450nmに吸収ピークを有することを特徴とす

【0016】〔2〕 前記有機色素が、キナクリドン系色素およびナフトロシアニン系色素である前記表示装置にある。

【0017】〔3〕 前記表面処理膜が、導電性微粒子を含む前記表示装置にある。

【0018】〔4〕 前記導電性微粒子が、ATO、ITO、Ag、Pd、Pt、Auの少なくとも1種を含む前記表示装置にある。

【0019】〔5〕 前記表面処理膜が、その上層に低屈折率膜を有する前記表示装置にある。

【0020】〔6〕 前記表面処理膜が、その上層に高屈折率膜、低屈折率膜が順次積層されている前記表示装置にある。

【0021】

【発明の実施の形態】キナクリドン系色素とナフトロシアニン系色素を組み合わせた色素の使用により、赤紫色の色素と緑系色素の二成分で膜の無彩色化が可能とな

る。

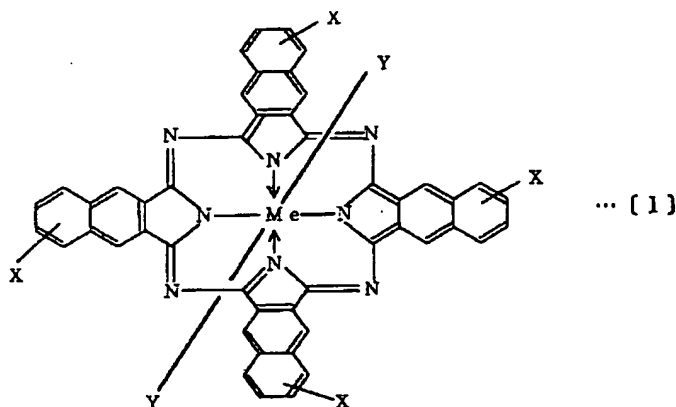
【0022】これはキナクリドン系有機色素の赤紫色の透過性能が550～600nmに吸収ピークを持つのに対して、ナフトロシアニン系緑色素が650～700nmおよび400～450nmに吸収ピークを有するため、赤紫色の色素の補色となり効率よく無彩色化するためである。

【0023】この二成分系膜は、R、B発光体の発光領域に吸収ピークを持たないため、色純度が向上し、コントラストが向上する。また、これにより、多数の有機色素を使用することなく、二種の上記色素で膜の無彩色化が達成でき、膜に含有される色素量が少ないために膜強度を向上することができる。

【0024】なお、本発明におけるナフトロシアニン系緑色素として次式〔1〕で示されるものが用いられる。

【0025】

〔化1〕



【0026】〔但し、MeはSi、Cu、Ni、Pd、VO、TiOで示され、Xは C_nH_{2n+1} 、 $CO_2C_nH_{2n+1}$ 、 SC_nH_{2n+1} で、Yは $OSiR_3$ （Rは C_nH_{2n+1} ）であり、nは整数で、X、Yの置換基の無いものもある〕

また、キナクリドンおよびナフトロシアニン色素とも有機顔料であるため、従来のローダミン系有機染料を使用した膜に比べ、耐光性が非常に良好である。

【0027】また、上記色素を含む膜中に導電性の微粒子を含有させると、帯電防止性能を付与することができる。さらにまた、上記色素と導電性微粒子を含む膜上に、シリカ系の低屈折率膜を形成すると、光の干渉を利用した反射帯電防止効果を付与することができる。このように、三層構造にすると反射帯電防止性能をさらに向上させることができる。

【0028】二層構造の場合、導電層へ絶縁性の有機色素をドーピングすると導電性が低下し、帯電防止性能が低下してしまう。三層構造にすることで、波長選択吸収性能、帯電防止性能、および、反射防止性能の各役割分担が可能となり、それぞれの性能を損なうことなく優れた表面処理膜を構成することができる。

ば、表面抵抗を大幅に下げることができ、漏洩電磁波の問題に対処することも可能である。以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0030】

【実施例】〔実施例 1〕シリカ（ SiO_2 ）2.0重量％、キナクリドン（QN）0.2重量％、ナフトロシアニン（Nc）0.12重量％、メタノール30重量％、水50重量％、ブタノール5重量％、残部（高分子系分散剤、塩酸、ケトン系溶剤）13重量％を含む溶液をジルコニアビーズを入れたボールミルにより13時間ミル分散した。

【0031】また、Nc色素の量を0.20重量％、0.25重量％と変化させたものを同様に作製した。なお、Ncとしては前記式〔1〕において、置換基MeがSi、Yが C_6H_{13} 、Xが無いものを用いた。

【0032】このようにして得られた溶液をブラウン管フェースプレート面上に160rpmでスピコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。この膜の透過率曲線を図1に示す。図中、曲線1はNc0.12重量％、曲線2は0.20重量％、曲線3は0.25重量％の膜の透過率曲線である。

ーク、710nmおよび440nm付近にナフトロシアニン系色素に基づく吸収ピークが現われている。

【0034】曲線1の膜の視感透過率76.47%，色彩を表す L^* 、 a^* 、 b^* 値は $L^*=90.08$ 、 $a^*=4.71$ 、 $b^*=-3.68$ と無彩色化された色であった。

【0035】また、コントラストの指標となるBCP値は、(Brightness Contrast Performance, 反射輝度の低下率 ΔR_f 、輝度の低下率を ΔB としたとき、 $BCP = \Delta B / \sqrt{V \Delta R_f}$ で現される値)は、1.08と非常に高い値を示した。曲線2、3のようにNc顔料が増加するとBCP値は1.06、1.04と低下した。キナクリドン(QN)とナフトロシアニン(Nc)の量比が重要であることが分かる。

【0036】上記のQNとNcの比は、 $1 < QN/Nc < 1$ が本発明においては、好ましい値である。

【0037】比較例として作製した従来の赤、青、黄の三色系の有機染料膜(赤系色素ローダミン、青系色素B

50P、黄系色素DY50)は、 $L^*=87.08$ 、 $a^*=4.50$ 、 $b^*=-3.50$ と色味は比較的良好なもの、BCP値は1.04と低くコントラストは低いものであった。

【0038】また、膜の強度を消しゴム試験(1kg荷重)で調べたところ、本発明の膜は150~200回の摺動試験に耐えたのに対して、従来の三成分系の膜では100回程度と膜強度の低いものであった。

【0039】また、耐光性を調べると(365nm, 4mW/cm², 透過率変化 ΔT を追跡)、100時間後、従来の染料系膜は ΔT が50%以上変化していたのに対して、本発明の膜は ΔT が2%程度と耐光性が極めて良好であった。

【0040】また、表1に示すNcを用いても同様の波長選択吸収膜を得ることができた。

【0041】

【表1】

表 1

| No. | ナフトロシアニン(Nc)色素 | | | BCP値 |
|-----|----------------|--|--|------|
| | Me | Y | X | |
| 1 | Si | OSi(C ₆ H ₅) ₃ | — | 1.08 |
| 2 | " | OSi(C ₆ H ₇) ₃ | — | 1.07 |
| 3 | " | OSi(C ₁₀ H ₂₁) ₃ | — | 1.08 |
| 4 | " | OSi(C ₆ H ₅) ₃ | SC ₁₀ H ₁₇ | 1.08 |
| 5 | " | OSi(C ₆ H ₅) ₃ | SC ₄ H ₉ | 1.07 |
| 6 | Ni | — | C ₆ H ₅ | 1.07 |
| 7 | Cu | — | " | 1.06 |
| 8 | VO | — | " | 1.08 |
| 9 | Cu | — | CO ₂ C ₈ H ₁₇ | 1.06 |
| 10 | VO | — | " | 1.08 |
| 11 | TiO | — | " | 1.07 |
| 12 | Pb | — | " | 1.06 |

【0042】【実施例 2】導電性微粒子ATO(SnO₂(Sb))1.28重量%、シリカ(SiO₂)1.0重量%、キナクリドン(QN)0.2重量%、ナフトロシアニン(Nc)0.12重量%、メタノール30重量%、水50重量%、ブタノール5重量%、残部(高分子系分散剤、塩酸、ケトン系溶剤)13重量%を含む溶液をジルコニアビーズを入れたボールミルにより13時間ミル分散した。この溶液をブラウン管フェースプレート面上に160rpmでスピンコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。

【0043】この膜面の上にSiO₂ゾル1.00重量%を同様な手法により、ブラウン管フェースプレート面上に160rpmでスピンコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。このようにして作製した表面処理膜

はATO粒子、6は低屈折率SiO₂層である。

【0044】ATO粒子を含む有機色素層は高屈折率となるため、この膜が積層されると光の干渉効果により、反射防止性能が発現する。また、ATO粒子は導電性であるので、帯電防止性能が発現する。この膜の表面抵抗は、 $8 \times 10^9 \Omega/\square$ 、表面反射率は1.5%であった。

【0045】また、膜の透過率性能、表面色は $L^*=87.08$ 、 $a^*=4.50$ 、 $b^*=-3.50$ と色味は比較的良好であり、BCP値は1.09と高く、コントラストも良好であった。この膜は反射防止機能、帯電防止機能を有しており、また、波長選択吸収機能も良好であった。

【0046】導電性微粒子としてATOの代わりにITO(In₂O₃(Sn))を使用すると表面抵抗 5×10^6

【0047】〔実施例 3〕シリカ (SiO_2) 2.0重量%, キナクリドン (QN) 0.2重量%, ナフトロシアニン (Nc) 0.12重量%, メタノール30重量%, 水50重量%, ブタノール5重量%, 残部(高分子系分散剤、塩酸、ケトン系溶剤) 13重量%を含む溶液をジルコニアビーズを入れたボールミルにより13時間ミル分散した。

【0048】この溶液をブラウン管フェースプレート面上に160rpmでスピコートし、次いで160℃で20分間熱処理した。

【0049】この膜面の上にAg超微粒子分散ゾル1.00重量%を上記と同様にして、ブラウン管フェースプレート面上にスピコートし、次いで、この膜面の上に SiO_2 ゾル0.90重量%を同様にスピコートし、次いで、160℃で20分間熱処理した。図3にこの膜の断面構造を示す。図中、7は有機色素層、8は金属系(Ag)導電層、9は低屈折率 SiO_2 層である。

【0050】この膜の表面抵抗は $8 \times 10^2 \Omega/\square$ 、表面反射率は0.89%であった。また、透過率は45%(575nm)であった。この膜の表面抵抗は非常に低いため、ブラウン管周りの漏洩電磁波の除去もこれに対応可能である。

【0051】膜の透過率性能、表面色は $L = 67.08$, $a^* = 4.45$, $b^* = -3.61$ と色味は比較的良好であり、BCP値は1.10と高く、コントラストも良好であった。また、金属系帯電防止膜については、Agのみでなく、Au, Pt, Pd、またこれらの合金の膜を用いても同様な性能の表示装置が得られた。

【0052】なお、実施例においては、表示装置にブラ

ウン管を用いたが、EL, PDP等の自己発光性の表示装置であれば、同様な効果を得ることができる。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、表示装置の波長選択吸収膜において、含有する有機色素の種類を赤および緑の二種類に減少させることができる。

【0054】また、赤色素にキナクリドン系色素その補色となる緑色系色素にナフトロシアニン色素を使用し、吸収スペクトル的にもこのナフトロシアニン色素は赤色素のキナクリドン色素の無彩色化が効率的にできる。このため、色純度の良好なコントラスト特性の良い波長選択吸収膜を得ることができる。

【0055】また、膜中の色素量を減少させうため、膜の強度を向上させることができる。また、導電性微粒子層を積層することにより、帯電防止性能および反射防止機能も付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた選択吸収膜の透過率曲線図である。

【図2】作製した反射帯電防止の波長選択吸収膜の模式断面図である。

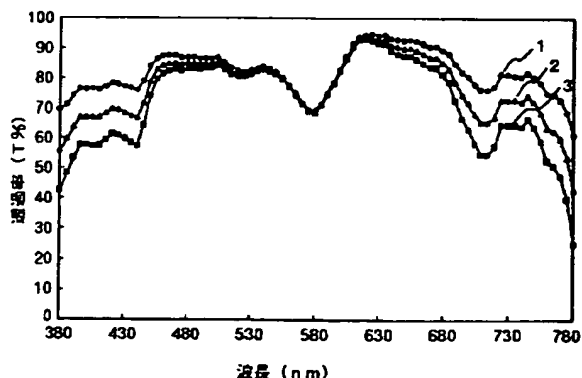
【図3】作製した三層構造の反射帯電防止の波長選択吸収膜の模式断面図である。

【符号の説明】

1…Nc 0.12重量%の膜の透過率曲線、2…Nc 0.20重量%の膜の透過率曲線、3…Nc 0.25重量%の膜の透過率曲線、4…有機色素層、5…ATO粒子、6…低屈折率 SiO_2 層、7…有機色素層、8…金属系(Ag)導電層、9…低屈折率 SiO_2 層。

【図1】

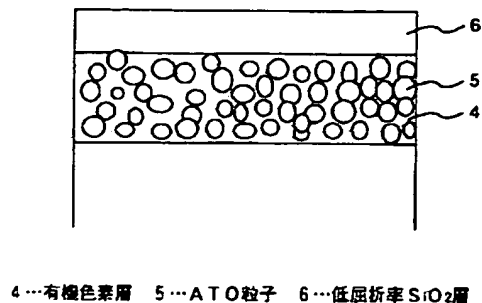
図 1



1…Nc (0.12 wt %)
2…Nc (0.20 wt %)
3…Nc (0.25 wt %)

【図2】

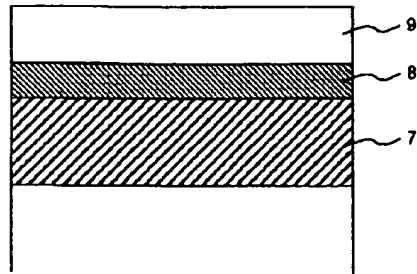
図 2



4…有機色素層 5…ATO粒子 6…低屈折率 SiO_2 層

【図 3】

図 3



7…有機色素層 8…金属系(Ag)導電層 9…低屈折率SiO₂層

フロントページの続き

(72)発明者 嘉本 大五郎
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 石川 敬郎
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 内山 則和
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所電子デバイス事業部内
(72)発明者 東條 利雄
千葉県茂原市早野3681番地 日立デバイス
エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA09 CA15 CA19 CA24
CA25
4F100 AA20H AA33B AB24B AB40B
AH00B AR00B AR00C AR00D
AS00A BA02 BA04 BA07
BA10A BA10C BA10D CA13B
CA30B DE00B DE01H EJ64B
EK00 HB00 JG01B JG01H
JG03 JM00C JM00D JM02B
JN06 JN18C JN18D
5C032 AA02 DD02 DE01 DF03 DG01
DG02 DG04 EE03 EF01 EF05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ ~~IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES~~

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.